

Electricity from wood through the combination of gasification and solid oxide fuel cells

systems analysis and Proof-of-concept

Doctoral Thesis**Author(s):**

Nagel, Florian-Patrice

Publication date:

2008

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005773119>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH NO. 17856

Electricity from wood through the combination of gasification and solid oxide fuel cells

Systems analysis and Proof-of-concept

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Florian-Patrice Nagel
Dipl.-Ing. Universität Stuttgart
Born 05.12.1977
citizen of
the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Wokaun, examiner
Dr. F. Maréchal, co-examiner
Dr. S. Biollaz, co-examiner

2008

Abstract

The availability of energy in general and electricity in particular has become a major concern given the growing global population, numerous fast developing nations and depleting fossil fuel reserves. Further, the excessive use of fossil fuels with their attributed carbon dioxide emissions has led to changes in the global ecosystem with negative consequences for life on earth. Against this background it comes as no surprise that renewable, carbon dioxide neutral energy sources have gained increased interest recently. Biomass has a large potential as renewable and carbon dioxide neutral feedstock for electricity generation but is comparably expensive. An approach to overcome this economical drawback is the combination of high-temperature fuel cells with biomass gasification processes, which is commonly referred to as "Biomass Integrated Gasification Fuel Cell" systems (B-IGFC). Solid oxide fuel cells (SOFC) are considered as promising candidates for the application in B-IGFC system due to their less stringent requirements to the fuel gas quality compared to other fuel cell types and their capability of directly oxidizing carbonaceous fuel gases with high efficiencies at small scales. However, the composition of the fuel gas plays an important role for its conversion through SOFCs which leads to strong system interactions that must be well understood to allow for the exploitation of the full potential of the B-IGFC approach. This thesis presents the demonstration of the B-IGFC technology on kW-scale and a thermo-economic system analysis aiming at the identification of promising B-IGFC systems with power outputs around 1 MW_{el}.

The PSI B-IGFC system concept comprises an updraft biomass gasification reactor, a hot gas cyclone, a catalytic partial oxidation (CPO) unit and a 1 kW Hexis SOFC system. The experiments conducted in this thesis initially concentrated on the characterization of all processes steps in the PSI B-IGFC system. The first milestone was reached with the stable operation of the lab-scale updraft gasifier over 165 h non-stop. Experiments with short stacks showed that tars are to some extent a fuel for SOFCs. A commercial CPO catalyst was investigated, revealing satisfying conversion performance for not only oxygenated tars and aromatics but also organic sulfur compounds. The PSI B-IGFC concept was subsequently operated for 28 h non-stop employing the above mentioned 1 kW Hexis SOFC system. Compared to operation with partially oxidized methane, the SOFC delivered 40 % less current when operated with water and nitrogen diluted producer gas. Overall, the demonstration unit was operated without problems and valuable experience for future improvements was gathered. The application of effective means for the removal of micro particles has been identified as very important in this respect.

The system analysis is based on a finite volume SOFC model developed in this thesis that includes all relevant charge, mass and heat transport processes. Cell internal steam

reforming is considered through a Langmuir-Hinshelwood type applied kinetic model. For the system analysis, the model was applied to anode- and electrolyte-supported planar cell designs with co- and counter-current flow pattern as well as the standard tubular cell design promoted by the Siemens AG. The model was validated against experimental and literature data and proved to behave physically correct with smaller mass and energy balance errors than comparable models. The robustness of the general trends predicted for various fuel gas compositions was attested by means of a sensitivity analysis.

Based on measured producer gas compositions originating from downdraft and updraft gasification processes as well as the fluidized bed steam gasification process, seven B-IGFC systems with different gas processing strategies were defined. The corresponding gas compositions at the fuel inlet of the SOFCs were computed with ASPEN PLUS.

Compared to pre-reformed methane, the power output of SOFCs decreases by 25 to 70 % when operated with producer gases. The magnitude of the power output decrease mainly depends on the degree of dilution of the producer gas and on the anode catalyst activity which both determine the importance of activation losses. The tubular cell design appears to feature a highly active anode catalyst according to the employed model parameters. Diffusion limitations in contrast do not gain importance for any of the investigated producer gases and cell designs. The required air-to-fuel ratio to maintain a given mean cell temperature increases with decreasing internal reforming potential of the fuel gas. This mechanism is considerably less pronounced for counter-current cell designs compared to their co-current correspondents. The thermal stress resulting from the operation of SOFCs with producer gases is generally lower than for operation with pre-reformed methane. This may slow down the corresponding cell degradation processes.

The power outputs predicted by the SOFC model were used as input for overall system simulations performed with ASPEN PLUS aiming at the investigation of the interactions between the gasification processes, gas processing technologies and SOFC designs. The heat integration was conducted by means of a generalized heat exchanger network.

The comparably low operational temperature of the zinc oxide trap beds, generally employed for the removal of hydrogen sulfide, calls for additional humidification of the producer gases to prevent thermodynamic carbon deposition except in the system where a catalytic partial oxidation unit is employed for tar conversion. The net system efficiency is preeminently determined by the cold gas efficiency of the biomass gasification process and the auxiliary power requirements, which directly correlate with the air-to-fuel ratios. The adiabatic methanation and catalytic partial oxidation are effective means to lower the required air-to-fuel ratios by increasing the internal reforming potential of the corresponding producer gases, while simultaneously converting undesired organic species.

Consequently with 32.1 %, the highest net AC system efficiency in the analysis is reached by the combination of the updraft gasification with an adiabatic methanation and

the tubular cell design. The updraft gasification yields a producer gas with high cold gas efficiency and considerable internal reforming potential, which is further increased through the adiabatic methanation. The high internal reforming potential leads to a very low air-to-fuel ratio and thus low auxiliary power needs. The steam reforming of the produced methane can be interpreted as the final gasification step using SOFC waste heat.

With the mass and energy flows determined for the different B-IGFC systems through the overall system simulations, all major equipment pieces were sized and priced using pertinent cost functions. The fuel cell balance of plant equipment and the corresponding heat exchangers in particular are the most important cost drivers amounting for up to 50 %, while the fuel cell itself accounts for up to 25 % of the total system costs. This emphasizes the importance of the air-to-fuel ratios which together with the operational cell temperatures determine the size of the heat exchangers. The total plant costs were related to the corresponding net system power outputs to yield the specific plant costs. The downdraft gasification based systems have the highest specific plant costs due to costly wood drying, large heat exchangers and low power outputs resulting from high activation losses as a consequence of gas dilution. The fluidized bed steam gasification based systems yield lower specific plant costs, mainly because of low activation losses and thus high power outputs. The updraft gasification based systems feature the lowest specific plant costs as a result of low total plant costs and auxiliary power needs.

The power production costs (PPC) relate the total plant costs to the corresponding system efficiencies. The basis for the calculations was a detailed cost analysis for a given planning horizon including costs not only for operation and maintenance, feedstock and utilities but also capital costs resulting from plant costs depreciation and interests. The annuity method was employed to evenly distribute the net value of all costs throughout the planning horizon. On average, 40 % of the PPC arise from fuel expenses, the remainder being attributed to capital costs. Hence, reduction of the specific plant costs is considerably more effective than system efficiency increases with respect to PPC reduction. With 0.1154 €/kWh_{el}, the updraft gasification based system discussed above yields the lowest PPCs in the analysis. Increasing the operational voltage of the SOFC from 0.6 V to 0.7 V results in a net system efficiency increase from 32.1 % to 37.1 %. With 0.1912 €/kWh_{el}, the resulting reduced power output yields however considerably higher PPCs. In contrast, reducing the auxiliary power needs by adjusting the air-to-fuel ratio to the lowest possible value leads to higher net system efficiencies and lower specific plant costs, thus considerably lowering the PPCs.

Finally, the revenues from heat sales are crucial for the economical viability of the investigated B-IGFC systems without bottoming cycles. Future systems analysis should focus on B-IGFC systems with bottoming cycles. Therefore, the developed SOFC model has to be integrated in Flowsheeting- Software packages such as e.g. ASPEN PLUS.

Zusammenfassung

Angesichts der wachsenden Weltbevölkerung, zahlreicher wirtschaftlich aufsteigender Länder und zur Neige gehender fossiler Energiequellen ist die Verfügbarkeit von Energie und besonders von Elektrizität zu einem Besorgnis geworden. Zudem hat der übermäßige Verbrauch fossiler Energiequellen durch die damit verbundenen Kohlendioxidemissionen zu bedenklichen Veränderungen des Ökosystems der Erde geführt. Vor diesem Hintergrund ist es nicht verwunderlich, dass erneuerbare, CO₂-neutrale Energiequellen zunehmend an Interesse gewonnen haben. Unter den erneuerbaren Energien hat Biomasse ein vielversprechendes Potential für die Elektrizitätserzeugung, ist allerdings vergleichsweise teuer. Ein Ansatz um diesen Nachteil auszugleichen ist die Kopplung der Hochtemperaturbrennstoffzellen-Technologie mit der Biomassevergasungstechnologie der gemeinhin als "Biomass Integrated Gasification Fuel Cell Systems" (B-IGFC) bezeichnet wird. Aufgrund Ihrer geringeren Anforderungen an die Brenngasreinheit im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen und der Möglichkeit kohlenwasserstoffhaltige Brenngase im kleinen Leistungsbereich hocheffizient direkt zu Strom zu wandeln werden Festkeramikbrennstoffzellen (SOFC) als sehr interessant für den Einsatz in B-IGFC Systemen eingestuft. Die Zusammensetzung des Brenngases spielt eine besonders wichtige Rolle für dessen elektrochemische Umwandlung in SOFCs, was zu starken Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Prozessen in B-IGFC Systemen führt. Diese müssen verstanden werden um das volle Potential der B-IGFC Technologie auszunutzen.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Demonstration der B-IGFC Technologie im kW-Maßstab berichtet. Zudem wird eine thermo-ökonomische Systemanalyse vorgestellt, die zur Identifikation viel versprechender B-IGFC Systemkonzepte im 1 MW_{el} Leistungsbereich durchgeführt wurde.

Das PSI B-IGFC Systemkonzept umfasst einen Gegenstromholzvergaser, einen Heißgaszyklon, eine katalytisch partielle Oxidationsstufe sowie ein 1 kW SOFC- System der Hexis AG. Zunächst wurden Experimente zur Charakterisierung aller oben genannten Prozessschritte durchgeführt. Ein erster Meilenstein wurde mit dem stabilen und ununterbrochenen Betrieb des Gegenstromholzvergasers über 165 Stunden erreicht. Versuche mit Experimentalzellstapeln haben ergeben, dass Teere bis zu einem gewissen Grad als Brennstoff für SOFCs angesehen werden können. Untersuchungen eines kommerziellen Katalysators für die katalytisch partielle Oxidation haben befriedigende Umsatzraten sauerstoffhaltiger und aromatischer Teere sowie organischer Schwefelverbindungen bestätigt. Das PSI B-IGFC System wurde im Anschluss an die Charakterisierung aller wichtigen Prozessschritte ununterbrochen für eine Dauer von 28 Stunden betrieben. Im Vergleich zum Betrieb des SOFC- Systems mit partiell oxidiertem Methan wurde mit

Holzgas aufgrund dessen Verdünnung mit Stickstoff und Wasser 40 % weniger Strom erzeugt. Insgesamt konnte der Versuchsaufbau ohne nennenswerte Probleme betrieben und wertvolle Erfahrungen für künftige Verbesserungen gesammelt werden. Insbesondere hat sich gezeigt, dass eine effiziente Kleinstpartikelabscheidung für künftige Langzeitexperimente von hoher Wichtigkeit ist.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse der Systemanalyse beruht auf einem eigens dafür entwickelten SOFC Modell. Das Modell wurde nach dem Finite-Volumen-Ansatz aufgebaut und berücksichtigt alle wichtigen Ladungs-, Masse- und Wärmetransportprozesse die in SOFCs stattfinden. Mögliche zellinterne Dampfreformierungsreaktionen werden über eine Langmuir-Hinshelwood Kinetik beschrieben. Für die Systemanalyse wurden planare Anoden- und Elektrolyt-gestützte Zelltypen in Gleich- und Gegenstromausführung, sowie der röhrenförmige Zelltyp der Siemens AG mit dem Modell abgebildet und gegen Messdaten und Literaturwerte validiert. Es konnte gezeigt werden, dass das aufgebaute Modell physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert. Die erreichte Schließung der Massen- und Energiebilanzen ist deutlich besser als die vergleichbarer Modelle in der einschlägigen Literatur. Um sicherzustellen, dass die vorhergesagten Trends für verschiedene Brenngaszusammensetzungen nicht die Folge der festgelegten Modellparameter ist, wurde eine entsprechende Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Die vom Modell vorhergesagten Trends haben sich als sehr robust erwiesen.

Aufbauend auf gemessenen Zusammensetzungen von Produktgasen aus Gleich- und Gegenstromholzvergasungsprozessen sowie einem Wirbelschichtdampfvergasungsprozess wurden sieben verschiedene B-IGFC Systemkonzepte definiert. Die aus den verschiedenen B-IGFC Systemkonzepten resultierenden Gaszusammensetzungen am Eintritt der eingesetzten SOFCs wurden mittels ASPEN PLUS berechnet.

Im Vergleich zu vorreformiertem Methan ist die Leistung der holzgasbetriebenen SOFCs um 25 bis 70 % reduziert. Die Höhe der Leistungsminderung hängt maßgeblich vom "Verdünnungsgrad" des Holzgases und der Aktivität des Anodenmaterials ab, die beide zusammen die Aktivierungsspannungsverluste bestimmen. Gemäß den verwendeten Modellparametern scheint im untersuchten röhrenförmigen Zelltyp ein hochaktives Katalysatormaterial zum Einsatz zu kommen. Nennenswerte Diffusionslimitierung wurde für keines der untersuchten Holzgase und keinen der untersuchten Zelltypen vorhergesagt. Die zur Einhaltung der vorgegebenen mittleren Zelltemperatur benötigte Kühlungsluftzahl nimmt mit sinkendem Potential des Brenngases für zellinterne Reformierung zu. Dieser Effekt ist für Zelltypen in Gegenstromausführung deutlich schwächer ausgeprägt als für solche in Gleichstromausführung. Die aus dem Betrieb der verschiedenen Zelltypen mit Holzgas resultierenden thermischen Belastungen sind grundsätzlich geringer als die die sich mit vorreformiertem Methan als Brenngas einstellen. Dies könnte sich positiv auf die entsprechenden Zelldegradationsmechanismen auswirken.

Die vom SOFC Modell vorhergesagten Leistungswerte wurden als Eingabewerte für Gesamtsystemrechnungen genutzt. Die Rechnungen wurden mit ASPEN PLUS durchgeführt um die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Vergasungsprozessen, Gasreinigungsvarianten und Zelltypen zu untersuchen. Die Wärmeintegration der betrachteten Gesamtsysteme wurde über ein verallgemeinertes Wärmetauschernetzwerk abgebildet.

Die vergleichsweise niedrige Betriebstemperatur des standardmäßig zur Schwefelwasserstoffabscheidung eingesetzten Zinkoxids macht eine zusätzliche Befeuchtung der verschiedenen Holzgase zwingend um eine thermodynamisch begünstigte Kohlenstoffbildung zu vermeiden. Einzige Ausnahme ist dabei des B-IGFC Systemkonzept in dem eine katalytisch partielle Oxidationsstufe zur teilweisen Teerumwandlung zum Einsatz kommt. Der Netto-Systemwirkungsgrad wird hauptsächlich vom Kaltgaswirkungsgrad des Vergasungsprozesses und vom Eigenstrombedarf bestimmt, der direkt von der zur Zellkühlung benötigten Luftzahl abhängt. Die adiabate Methanierung und die katalytisch partielle Oxidation sind Prozessschritte, die sich gut für die Senkung der benötigten Luftzahl eignen indem sie das Potential der entsprechenden Brenngase für zellinterne Reformierung steigern und gleichzeitig den Abbau unerwünschter organischer Verbindungen erlauben.

Folglich wurde der höchste Netto-Systemwirkungsgrad von 32.1 % in dieser Systemanalyse von der Kombination der Gegenstromholzvergasung mit einer adiabaten Methanierungsstufe und des röhrenförmigen Zelltyps erreicht. Die Gegenstromvergasung liefert bereits ein Holzgas mit vergleichsweise hohem Potential für zellinterne Reformierung. Dieses wird in der adiabaten Methanierungsstufe zusätzlich gesteigert, was zu einer entsprechend niedrigen Kühlungsluftzahl und geringem Eigenstrombedarf dieses B-IGFC Systemkonzepts führt. Die zellinterne Dampfreformierung des hohen Methananteils im so aufbereiteten Holzgas entspricht im weitesten Sinne dem letzten Schritt der Biomassevergasung unter direkter Nutzung der Hochtemperaturabwärme der SOFC.

Die über Gesamtsystemrechnungen für jedes der untersuchten B-IGFC Systemkonzepte ermittelten Massen- und Energieströme wurden für die Auslegung der wichtigsten Apparate genutzt. Die Gesamtsystemkosten wurden mit Hilfe entsprechende Kostenfunktionen und Wichtungsfaktoren bestimmt. Die Anlagenperipherie der Brennstoffzellen und insbesondere die benötigten Wärmetauscher machen bis zu 50 % der Gesamtsystemkosten aus, während die Brennstoffzellenstapel selbst nur bis zu 25 % der Gesamtsystemkosten verursachen. Dies verdeutlicht nochmals den Stellenwert der Kühlungsluftzahl, aus der, zusammen mit dem Temperaturniveau des entsprechenden Brennstoffzellenstapels, die benötigte Wärmetauscherfläche folgt.

Die Gesamtsystemkosten wurden mit den entsprechenden Gesamtsystemleistungen zu den spezifischen Anlagenkosten verrechnet. Gleichstromholzvergaser basierte Systeme

weisen die höchsten spezifischen Anlagenkosten in dieser Systemanalyse auf. Die Gründe dafür sind die benötigte kostenintensive Holz Trocknung, große Wärmetauscherflächen und relative geringe Gesamtsystemleistungen, die auf hohe Aktivierungsverluste durch die stark verdünnten Holzgase zurückzuführen sind. Im Vergleich dazu sind die spezifischen Anlagenkosten der B-IGFC Systemkonzepte mit Wirbelschichtdampfholzvergaser etwas geringer. Dies ergibt sich trotz der insgesamt höheren Gesamtsystemkosten aus den deutlich kleineren Aktivierungsverlusten. Die auf Gegenstromholzvergaser beruhenden B-IGFC Systemkonzepte haben die geringsten spezifischen Anlagenkosten dieser Systemanalyse aufgrund der insgesamt niedriger Gesamtsystemkosten und zusätzlich befriedigenden Gesamtsystemleistungen die sich hauptsächlich aus niedrigen Eigenstrombedarfswerten ergeben.

Die Stromgestehungskosten bilden die Synthese aus den Gesamtsystemkosten und den entsprechenden Netto-Systemwirkungsgraden. Grundlage für deren Berechnung war eine detaillierte Kostenanalyse für einen festgelegten Planungszeitraum. Die Kostenanalyse umfasst Betriebs- und Wartungskosten, Brennstoffkosten und Betriebsmittelkosten sowie alle Kosten die aus der Anlagenabschreibung und Darlehnszinsen entstehen. Zur gleichmäßigen Verteilung des Nettobarwerts aller anfallenden Kosten über den Planungszeitraum wurde die Annuitätenmethode angewandt.

Etwa 40 % der Stromgestehungskosten können dem Brennstoffbedarf zugeordnet werden während der Rest im weitesten Sinne von den spezifischen Anlagenkosten abhängt. Folglich ist die Senkung der spezifischen Anlagenkosten wirksamer um geringere Stromgestehungskosten zu erreichen als die Steigerung des Netto-Systemwirkungsgrades.

Das bereits weiter oben beschriebene gegenstromholzvergasungsbasierte System erzielt mit 0.1154 €/kWh_{el} die geringsten Stromgestehungskosten in dieser Systemanalyse. Die Erhöhung der Betriebsspannung des eingesetzten Brennstoffzellenstapels von 0.6 V auf 0.7 V ergibt eine Zunahme des Netto-Systemwirkungsgrads von 32.1 auf 37.1 %. Im Gegenzug steigen die Stromgestehungskosten auf 0.1912 €/kWh_{el}, was auf die deutlich reduzierte Gesamtsystemleistung zurückzuführen ist. Dagegen birgt die Senkung des Eigenstrombedarfs durch optimierte Brennstoffzellenstapelbetriebsparameter zur Senkung der Kühlluftzahl erhebliches Potential zur Senkung der Stromgestehungskosten. Dies folgt aus der gesteigerten Gesamtsystemleistung und den gleichzeitig reduzierten Kosten für die Anlagenperipherie der Brennstoffzellen.

Schlussendlich sind die Einkünfte aus dem Verkauf von Nutzwärme entscheidend für die Wirtschaftlichkeit von B-IGFC Systemen, falls die Wärme nicht anlagenintern zur zusätzlichen Stromerzeugung verwendet wird. Der Einfluss entsprechender "Bottoming cycles" auf die Wirtschaftlichkeit von B-IGFC Systemen ist in weitererführenden Arbeiten zu untersuchen. Dazu muss das aufgebaute SOFC Modell in Flowsheeting- Programme wie z.B. ASPEN PLUS integriert werden.